

COURS DE CHIMIE THEORIQUE

SMC5

N.KOMIHA

cours de chimie théorique.
N.Komiha



Présentation du cours

- La chimie théorique a un rôle de prédiction, d'explication et de rationalisation (modélisation) de la chimie.
- Ce cours se fera en une cinquantaine d'heures et présentera :
 - Les fondements et les méthodes de la chimie quantiques,
 - L'étude de l'atome et de l'interaction rayonnement-atome,
 - Les premières notions de spectroscopie théorique,
 - L'étude de la molécule : méthodes empiriques de Hückel

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Chapitre I :Rappels de Mécanique quantique

- Ce cours s'intéresse aux propriétés chimiques et physiques des atomes, des molécules, des ions et des radicaux.
 - Ce qui détermine les propriétés d'un corps ce sont : sa composition (nature des atomes qui le composent) et sa structure (position des atomes les uns /aux autres)
- La chimie Quantique exprime toutes les propriétés chimiques et physiques en termes d'interactions entre les noyaux et les électrons qui composent le système,
- Ces interactions sont traitées à l'aide de la mécanique quantique .

cours de chimie théorique.
N.Komiha

I-Axiomes de la mécanique quantique

- La mécanique quantique a été élaborée à partir de la mécanique ondulatoire de L. De Broglie et de E. Schrödinger .
- N. Bohr et W. Heisenberg (école de Copenhague) ont exposé cette théorie à partir d'un ensemble d'axiomes
- Dans ce chapitre, nous présentons 4 axiomes servant de fondements à la mécanique de systèmes de particules ponctuelles n'évoluant pas dans le temps.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

a- Description d'un système de particules ponctuelles:

- La mécanique quantique utilise une description probabiliste, les notions classiques de positions et de trajectoires sont abandonnées:
- C'est comme si un grand nombre de photos instantanées du système étaient prises,
- Nous obtenons un grand nombre d'observations qui ne sont pas nécessairement identiques,
- On définit alors: soit la probabilité de faire une certaine observation soit la valeur moyenne d'une grandeur.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Dans ce cours nous noterons \mathbf{r}_j l'ensemble des rayons vecteurs de composantes $q_{3j-2}, q_{3j-1}, q_{3j}$ dans un référentiel cartésien et $d\tau$ l'élément de volume dans l'espace à $3N$ dimension

- **AXIOME N° 1**
- Tout état d'un système de N particules est complètement décrit par une fonction $\Psi(r_1, \dots, r_N, t)$ et la quantité $\Psi^*(r_1^\circ, \dots, r_N^\circ, t^\circ)$. $\Psi(r_1^\circ, \dots, r_N^\circ, t^\circ) d\tau_1 \dots d\tau_N$ représente la probabilité de trouver chaque particule k (k variant de 1 à N) dans l'élément de volume $d\tau_k$ au point r_k° à l'instant t° .
- **COROLLAIRE DE CET AXIOME :**
- L'intégrale sur tout l'espace du produit $\Psi^*(r) \Psi(r)$ doit être égale à 1.
- Les fonctions Ψ sont appelées fonctions d'onde. Elles sont dites normées lorsqu'elles vérifient la condition précédente appelées condition de normation.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Cette dernière condition s'exprime par:

- $\int_{q_1} \int_{q_2} \dots \int_{q_{3N}} \Psi^*(r) \Psi(r) d_{q_1} \dots d_{q_{3N}} = \int \Psi^*(r) \Psi(r) d\tau = 1$
- En rassemblant sous un seul signe somme l'ensemble des symboles d'intégration .
- Cette conditions impose aux fonctions Ψ d'appartenir à une certaine classe de fonctions dites de carré sommable qui, entre autres propriétés, doivent tendre rapidement vers zéro lorsque les variables tendent vers l'infini.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

AXIOME N° 2 : Mesure d'une grandeur physique

- A chaque grandeur physique A mesurable sur le système correspond un opérateur linéaire et hermitique \hat{A} , agissant sur les fonctions de l'axiome n°1, tel que la valeur moyenne $\langle A \rangle$ de A, mesurée dans un état du système défini par une fonction $\Psi(r)$, a pour expression:
- $\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau$
- Rappel:
- Un opérateur A est dit linéaire si son action sur une fonction somme de 2 fonctions f et g peut s'écrire :
- $$\hat{A}(f+g) = \hat{A}f + \hat{A}g$$
- Et si λ est un scalaire : $\hat{A}(\lambda f) = \lambda \hat{A}f$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

A est hermitique si :

- $\int f^* A g d\tau = \int (Af)^* g d\tau$
- Notation de Dirac :
- $\int \Psi^* \Psi d\tau = \langle \Psi^* | \Psi \rangle = 1$ Norme d'une fonction
- $\langle A \rangle = \int \Psi^* A \Psi d\tau = \langle \Psi^* | A | \Psi \rangle$ valeur moyenne d'une observable
- $\langle f | A | g \rangle = \langle Af | g \rangle$ hermiticité

cours de chimie théorique.
N.Komiha

exosup.com

Remarque :

- La condition d'hermiticité découle du fait que les valeurs moyennes des grandeurs physiques sont réelles.
- $\langle A \rangle^* = \int \Psi (A \Psi)^* d\tau = \langle A \rangle = \int (A \Psi)^* \Psi d\tau$
- L'égalité $\langle A \rangle^* = \langle A \rangle$ n'est vérifiée que si A est hermitique .

cours de chimie théorique.
N.Komiha

AXIOME N° 3 :

- Si un système est décrit par une fonction Ψ_k , fonction propre de l'opérateur A correspondant à la valeur propre A_k , la mesure de la grandeur associée à A donne toujours le même résultat A_k .
- Rappel : La fonction Ψ_k est une fonction propre de l'opérateur A si l'action de cet opérateur sur cette fonction se traduit par :
- $A \Psi_k = A_k \Psi_k$ où est un scalaire appelé valeur propre
- Cet axiome signifie que, pour un système décrit par Ψ_k (fonction propre de A), sur un grand nombre d'observations, la mesure de A conduit toujours à la même valeur A_k alors que dans le cas général seule la valeur moyenne a une signification.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

OPERATEURS ASSOCIES AUX GRANDEURS PHYSIQUES

règles de construction des opérateurs

- L'opérateur associé à une coordonnée q_i est la variable q_i
- L'opérateur associé à la composante de l'impulsion:
- $p_j = m_j \partial q_j / \partial t$ a pour expression:
- $p_j = \hbar / i \partial / \partial q_j$ où $\hbar = h / 2\pi$, h : constante de Planck
- ($h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ Js)
- L'opérateur associé à une grandeur qui s'exprime en mécanique classique en fonction des coordonnées et des moments s'obtient en remplaçant dans l'expression classique chaque composante des moments par l'opérateur correspondant.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Exemple: énergie cinétique d'une particule de masse m:

$$\bullet \quad T = p^2/2m \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right]$$

$$\longrightarrow \quad \frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_j; \Delta_j : \text{Laplacien}$$

- Energie potentielle: s'écrit en fonction des coordonnées, l'opérateur a la même expression .
- Conséquences: pour un système de N particules de masses $m_1, m_2 \dots m_N$, n'évoluant pas dans le temps, l'opérateur associé à l'énergie est l'opérateur Hamiltonien:

$$\bullet \quad H = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V(\vec{r}_1 + \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

DEFINITIONS: Deux grandeurs A et B dont les opérateurs associés commutent sont dites compatibles .Dans le cas contraire , elles sont dites incompatibles

- La commutativité de 2 opérateurs s'écrit :
- $AB - BA = [A, B]$ ex : $[p_j, q_j] = \hbar/i$ (voir TD)
- Deux opérateurs non dégénérés qui commutent admettent les mêmes fonctions propres (voir TD).
- Principe d'incertitude d'Heisenberg:
- Deux grandeurs compatibles peuvent être conjointement parfaitement déterminées.
- La détermination simultanée , sur un système, de 2 grandeurs A et B incompatibles est affectée d'une incertitude intrinsèque , telle que le produit des erreurs $\Delta A \cdot \Delta B$ ne peut en aucun cas être inférieur à une limite qui dépend de la nature de A et B.

- Dans le cas des position et impulsion:
- $\Delta q_j \Delta p_j \geq \hbar/2$
- Les deux grandeurs ne peuvent être connues avec précision simultanément.
- La forme générale du principe d'incertitude est:
- $\Delta A \Delta B \geq 1/2 |[A, B]|$
- **Espace des fonctions propres d'un opérateur :**
- Soit $\{\Psi_1, \dots, \Psi_k, \Psi_l, \dots, \Psi_n\}$ un ensemble de fonctions propres d'un opérateur A.
- Considérons la fonction finie :
- $\Theta = c_1 \Psi_1 + \dots + c_k \Psi_k + c_l \Psi_l + \dots + c_n \Psi_n$
- En vertu de l'axiome n°1 cette fonction est normée.
- $\langle \Theta | \Theta \rangle$ s'exprime aisément à partir des c_k , des intégrales $\langle \Psi_k | \Psi_k \rangle$ supposées égales à 1 et des intégrales $\langle \Psi_k | \Psi_l \rangle$ de recouvrement.

Cet ensemble de fonctions définit un espace vectoriel

- L'intégrale de recouvrement est un produit scalaire :
- $\langle \Psi_k | \Psi_l \rangle = \int \Psi_k^* \Psi_l d\tau$
- Lorsque le produit scalaire de 2 vecteurs est nul, ceux-ci sont dit orthogonaux.
- **Caractère orthonormé de l'espace des fonctions propres d'un opérateur de mécanique quantique :**
- Soit un opérateur A associé à une observable A et 2 de ses fonctions propres Ψ_r et Ψ_s :
- $A \Psi_r = A_r \Psi_r$
- $A \Psi_s = A_s \Psi_s$
- Donc : $\langle \Psi_r | A | \Psi_s \rangle = A_s \langle \Psi_r | \Psi_s \rangle$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

- Par suite de l'hermiticité de A :
- $\langle \Psi_r | A | \Psi_s \rangle = \langle A \Psi_r | \Psi_s \rangle = A_r \langle \Psi_r | \Psi_s \rangle$
- Car $A_r^* = A_r \longrightarrow (A_r - A_s) \langle \Psi_r | \Psi_s \rangle = 0$
- Et comme par hypothèse $A_r \neq A_s$: $\langle \Psi_r | \Psi_s \rangle = 0$
- Ψ_r et Ψ_s sont donc orthogonales et si la norme est égale à 1 , elles sont orthonormées.
- Dégénérescence : il peut arriver qu'à une même valeur propre correspondent plusieurs fonctions propres linéairement indépendantes $\Psi_{r1}, \Psi_{r2} \dots \Psi_{rn}$, toute combinaison linéaire de ces fonctions est aussi fonction propre avec A_r comme valeur propre ; on dit que l'état est dégénéré d'ordre n.
- Ces fonctions n'ont aucune raison d'être orthogonales mais il existe des méthodes d'orthogonalisation (Schmidt, Löwdin , voir TD).

cours de chimie théorique.
N.Komiha

- On en conclut que les fonctions propres de l'opérateur considéré peuvent jouer le rôle de vecteurs de base pour le développement d'autre fonction.
- Pour pouvoir servir à développer n'importe quelle fonction d'onde décrivant le système, il est nécessaire que les fonctions de base soient en nombre suffisant pour rendre compte de toutes les dimensions de l'espace .On parle de base orthonormée complète.
- **AXIOME N°4 : Equation de Schrödinger** :
- L'ensemble des fonctions propres de l'opérateur Hamiltonien d'un système constitue une base orthonormée complète de l'espace des fonctions d'onde.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Conséquence de l'axiome précédent :

- Cet axiome montre l'importance des fonctions propres de l'hamiltonien qui en plus d'avoir les valeurs propres correspondantes associées à l'énergie du système , peuvent aussi servir de base pour développer n'importe quel état de ce système.
- La recherche des fonctions propres de H constitue donc un acte fondamental dans la résolution d'un problème de mécanique quantique.
- Cela revient à résoudre l'équation de Schrödinger, l'équation aux valeurs propres :
- $H \Psi = E \Psi$
- Équation de première espèce car indépendante du temps.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Représentation matricielle des opérateurs :

- Dans une base orthonormée complète, toute fonction d'onde Θ est représentée par une matrice colonne $[c]$ et tout opérateur A est représenté par une matrice carrée $[A]$ dont les éléments sont définis respectivement par:
- $C_r = \langle \Psi_r | \Theta \rangle$ et $a_{rs} = \langle \Psi_r | A | \Psi_s \rangle$
- On vérifie aisément que si :
$$\Theta = \sum_s c_s \Psi_s$$
- Les coefficients s'obtiennent par : $C_r = \langle \Psi_r | \Theta \rangle$
- Et $\langle A \rangle = \langle \Theta | A | \Theta \rangle = \sum_r \sum_s c_r^* c_s \langle \Psi_r | A | \Psi_s \rangle$
- En utilisant es matrices $[c]$ et $[A]$ cette relation peut s'écrire :
- $\langle A \rangle = [c]^* [A] [c]$ où $[c]^*$ est la matrice adjointe de $[c]$ (transposée conjuguée).

cours de chimie théorique.
N.Komiha

- On vérifie que les relations entre opérateurs , et en particulier les relations de commutations restent valables pour les matrices .
- On note aussi que la matrice représentant un opérateur qui admet les fonctions de base (ici les Ψ_r) comme fonctions propres est une matrice diagonale .

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Chapitre II : Les moments cinétiques

cours de chimie théorique.
N.Komiha

1-Définitions:

- En mécanique classique, le moment cinétique d'une particule de masse m et de quantité de mouvement p est défini par :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} yp_z - zp_y \\ zp_x - xp_z \\ xp_y - yp_x \end{pmatrix}$$

- Où r est le rayon vecteur de la particule, de composante x, y et z dans un repère d'axes (i, j, k) .
- Les composantes du moment cinétique L sont:
- $L_x = yp_z - zp_y$
- $L_y = zp_x - xp_z$
- $L_z = xp_y - yp_x$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

- En mécanique quantique, on remplace les composantes p_q par les opérateurs $\hbar/i \partial/\partial q$, on obtient donc les opérateurs:

- $L_x = \hbar/i (y\partial/\partial z - z\partial/\partial y)$
- $L_y = \hbar/i (z\partial/\partial x - x\partial/\partial z)$
- $L_z = \hbar/i (x\partial/\partial y - y\partial/\partial x)$

- Le moment angulaire total est:

$$\vec{L} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{pmatrix}$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

On obtient les composantes de cet opérateur en coordonnées sphériques en effectuant le changement de variables suivant :

- $x=r \sin\theta \cos\varphi$
- $y=r \sin\theta \sin\varphi$
- $z=r \cos\theta$
- On obtient alors :
- $L_x = \hbar/i (\sin\varphi \partial/\partial\theta - \cotg\theta \cos\varphi \partial/\partial\varphi)$
- $L_y = \hbar/i (-\cos\varphi \partial/\partial\theta - \cotg\theta \sin\varphi \partial/\partial\varphi)$
- $L_z = \hbar/i \partial/\partial\varphi$
- $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = \hbar^2 [1/\sin\theta \partial/\partial\theta (\sin\theta \partial/\partial\theta) + 1/\sin^2\theta \partial^2/\partial\varphi^2]$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

On montre que les relations de commutations suivantes sont vérifiées :

- $[q_i, q_j] = 0$; $[p_i, p_j] = 0$ et $[q_i, p_j] = \hbar/i \delta_{ij}$
- A l'aide de ces relations et avec (1), on montre facilement les relations de commutations suivantes (2):
- $[L_x, L_y] = i \hbar L_z$; $[L_y, L_z] = i \hbar L_x$; $[L_z, L_x] = i \hbar L_y$
- $[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0$
- Les opérateurs L_x, L_y, L_z ne commutent pas entre eux mais commutent avec L^2 .
- Si on choisit z comme axe privilégié , $[L^2, L_z] = 0$
- L^2 et L_z admettent le même système de fonctions propres.
- Les relations de commutations (2) sont caractéristiques d'un moment cinétique en mécanique quantique et tout opérateur J vérifiant ces relations est appelé moment cinétique.

2-Opérateurs escaladeurs et descendeurs J₊ et J₋

- Définitions:

$$J_+ = J_x + iJ_y$$

$$J_- = J_x - iJ_y \quad (3)$$

On en déduit que :

$$J_x = 1/2 (J_+ + J_-)$$

$$J_y = 1/2 (J_+ - J_-)$$

J₊ et J₋ sont hermitiques, conjugués l'un de l'autre du fait que J_x et J_y sont des opérateurs hermitiques.

On démontre les relations suivantes :

$$[J_z, J_+] = J_+, [J_z, J_-] = -J_-, [J_+, J_-] = 2J_z \quad (4)$$

$$[J^2, J_+] = [J^2, J_-] = [J^2, J_z] = 0$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

En utilisant les relations (3) on obtient :

- $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = 1/2 (J_+ J_- + J_- J_+) + J_z^2$
- Les relations (4) permettent alors d'obtenir les 2 relations importantes :
- $J_- J_+ = J^2 - J_z(J_z + 1)$
- $J_+ J_- = J^2 - J_z(J_z - 1)$ (5)

- 3-Valeurs propres de J² et J_z:

- Ces opérateurs commutent et admettent le même système de fonctions propres φ:
- $J^2 \varphi = a \varphi$
- $J_z \varphi = m \varphi$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Evaluons l'intégrale :

- $\langle \varphi | J^2 | \varphi \rangle = \langle \varphi | J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 | \varphi \rangle$
- $= \langle \varphi | J_x^* J_x | \varphi \rangle + \langle \varphi | J_y^* J_y | \varphi \rangle + \langle \varphi | J_z^* J_z | \varphi \rangle$
- $= N(J_x \varphi) + N(J_y \varphi) + N(J_z \varphi) \geq 0$
- $N(\)$ étant la norme de $J\varphi$ donc positive, a est forcément positif, on le pose égal $j(j+1)$, ce qui donne la relation fondamentale :
- $J^2 \varphi = j(j+1) J^2 \varphi \geq 0$, j nombre quantique
- Un état propre φ de J^2 sera donc caractérisé par le nombre quantique réel et positif j , la valeur propre correspondante étant $j(j+1)$.
- D'autre part, m est la valeur propre de J_z correspondant à la même fonction propre φ .

cours de chimie théorique.
N.Komiha

φ représente un état de moment cinétique (j, m) et on le notera $|j, m\rangle$, notation de Dirac :

- $J^2 |j, m\rangle = j(j+1) |j, m\rangle$
- $J_z |j, m\rangle = m |j, m\rangle$
- **4-Relation entre les nombres quantiques j et m :**
- Appliquons les opérateurs J_+ et J_- définis plus haut à un vecteur $|j, m\rangle$:
- $J_+ J_- |j, m\rangle = [J^2 - J_z(J_z - 1)] |j, m\rangle = [j(j+1) - m(m-1)] |j, m\rangle$
- $J_- J_+ |j, m\rangle = [J^2 - J_z(J_z + 1)] |j, m\rangle = [j(j+1) - m(m+1)] |j, m\rangle$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Multiplions chacune des relations précédente par $\langle j, m |$, J_+ et J_- étant hermitiques et conjugués l'un de l'autre, on a:

- $\langle j, m | J_+ J_- | j, m \rangle = N(J_- | j, m \rangle) = j(j+1) - m(m-1)$
- $= (j+m)(j-m+1) \geq 0 \quad (6)$

- $\langle j, m | J_- J_+ | j, m \rangle = N(J_+ | j, m \rangle) = j(j+1) - m(m+1)$
- $= (j-m)(j+m+1) \geq 0 \quad (7)$

- La première équation impose : $-j \leq m \leq j+1$

- Et la deuxième $-j-1 \leq m \leq j$.

- Les deux équations sont simultanément satisfaites si :

- $-j \leq m \leq +j \quad (8)$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

5-Action de J_+ et J_- sur les fonctions propres de J^2 et J_z

- La condition nécessaire pour qu'un vecteur soit nul est que sa norme soit nulle. D'après (7) :

- $J_+ | j, m \rangle = 0$ si $N(J_+ | j, m \rangle) = (j-m)(j+m+1) = 0$

- Et donc si $j=m$ et $j=-m-1$ impossible ,

- Donc $J_+ | j, j \rangle = 0$.

- Si $m \neq j$, $J_+ | j, m \rangle$ est vecteur propre de J^2 et J_z pour les valeurs propres $(m+1)$ de J_z . En effet :

- $[J^2, J_+] = 0$ et donc:

- $J^2(J_+ | j, m \rangle) = J_+(J^2 | j, m \rangle) = J_+[j(j+1) | j, m \rangle] = j(j+1) | j, m \rangle$

- $J^2(J_+ | j, m \rangle) = j(j+1) | j, m \rangle$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

D'autre part, la relation de commutation $[J_z, J_+] = J_+$ donne:

$$J_z J_+ = J_+ (J_z + 1)$$

- Et par suite :
- $J_z (J_+ | j, m \rangle) = J_+ (J_z + 1) | j, m \rangle = J_+ (m + 1) | j, m \rangle$
- Et donc : $J_z (J_+ | j, m \rangle) = (m + 1) (J_+ | j, m \rangle)$
- Le vecteur $J_+ | j, m \rangle$ décrit donc un état de moment cinétique $(j, m + 1)$
- Ainsi si $m = j$, $J_+ | j, j \rangle = 0$
- Et si $m \neq j$ la relation (8) impose $m \leq j$
- $J_+ | j, m \rangle$ est état propre de moment cinétique $(j, m + 1)$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Action successive de J_+ sur les états propres de J^2 et J_z :

- $J_+ (J_+ | j, m \rangle) = J_+^2 | j, m \rangle = 0$ si $j = m + 1$
- Sinon on montre que $J_+^2 | j, m \rangle$ est un état propre de moment cinétique $(j, m + 2)$
- On peut continuer le raisonnement jusqu'au rang p , on montre que :
- $J_+^p | j, m \rangle$ est état propre de J^2 pour la valeur propre $j(j + 1)$ et de J_z avec la valeur propre $m + p$, p étant un entier positif.
- Les p vecteurs:
- $J_+ | j, m \rangle, J_+^2 | j, m \rangle, \dots, J_+^p | j, m \rangle$ sont états propres de J^2 avec les valeurs propres $j(j + 1)$ et de J_z pour les valeurs propres $m + 1, m + 2, \dots, m + p = j$ (valeur la plus élevée de m)

cours de chimie théorique.
N.Komiha

On montre de la même manière que:

$$J_- | j, -j \rangle = 0$$

- $J^2(J_- | j, m \rangle) = j(j+1)(J_- | j, m \rangle)$
- Et $J_z(J_- | j, m \rangle) = (m-1)(J_- | j, m \rangle)$
- L'action répétée de l'opérateur J_- sur un vecteur $| j, m \rangle$
- Donne des vecteurs propres de J^2 pour la valeur $j(j+1)$
- Et de J_z pour les valeurs : $m-1, m-2, \dots, (m-q) = -j$
- On peut donc écrire que :
- $p = j - m$ entier
- $q = j + m$ entier ; $p + q = 2j$ entier
- Donc j est un nombre réel positif entier ou demi entier .

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Les résultats suivants peuvent être énoncés:

- Les seules valeurs propres possibles de J^2 sont de la forme $j(j+1)$ où j est un entier ou demi entier positif:
- $J = 0, 1/2, 1, \dots$
- Les valeurs possibles de m sont les entiers ou demi entiers : $m = 0, 1/2, 1, \dots$
- Conclusion:
- Si $j(j+1)$ et m sont les valeurs propres de J^2 et J_z pour un état de moment cinétique (j, m) , on a nécessairement
- $m = -j, -j+1, \dots, j$ $2j+1$ valeurs possibles de m .

cours de chimie théorique.
N.Komiha

6- Quelques moments cinétiques particuliers:

a)Le moment cinétique orbital :

- Considérons le cas particulier d'une particule de masse m et de moment cinétique classique L . On associe à cette particule un opérateur moment cinétique orbital satisfaisant à toutes les relations définies précédemment
- En particulier, les vecteurs $|l, m\rangle$ satisfont aux équations aux valeurs propres:
 - $L^2 |l, m\rangle = l(l+1) |l, m\rangle$ (1)
 - $L_z |l, m\rangle = m |l, m\rangle$ (2)
 - Avec $l \geq 0$ et $-l \leq m \leq +l$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

On connaît les expressions de L^2, L_x, L_y et L_z en coordonnées sphériques : ($\hbar=1$)

- $L_x = -i (\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cotg\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi})$ (3)
- $L_y = -i (-\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cotg\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi})$ (4)
- $L_z = -i \frac{\partial}{\partial\varphi}$ (5)
- $L^2 = -[1/\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}) + 1/\sin^2\theta \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}]$ (6)
- Avec (3) et (4) et compte tenu de la définition des opérateurs L_x et L_y , il vient que :
 - $L_+ = e^{i\varphi}(\frac{\partial}{\partial\theta} + i \cotg\theta \frac{\partial}{\partial\varphi})$ (7)
 - $L_- = e^{-i\varphi}(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \cotg\theta \frac{\partial}{\partial\varphi})$ (8)
- Tous ces opérateurs ne dépendent que de θ et φ , on peut donc poser que :
 - $|l, m\rangle = Y_{lm}(\theta, \varphi)$ harmonique sphérique (9)

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Les équations aux valeurs propres s'écrivent par suite :

- $L^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ (10)

- $L_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m Y_{lm}(\theta, \varphi)$ (11)

- En utilisant la relation (5) , on a :

- $L_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = -i \partial/\partial \varphi Y_{lm}(\theta, \varphi) = m Y_{lm}(\theta, \varphi)$ (12)

- C'est une équation différentielle du premier ordre à variables séparées ,de solution :

- $Y_{lm}(\theta, \varphi) = F_{ml}(\theta) e^{im\varphi}$ (13)

- La condition d'uniformité entraîne:

- $F_{ml}(\theta) e^{im\varphi} = F_{ml}(\theta) e^{im(\varphi+2\pi)}$ (14)

- Donc $e^{im(2\pi)} = 1$ et m entier (dans le cas du moment cinétique orbital)

On a vu précédemment que $l+m$ et $l-m$ doivent être entiers, donc si m est entier , nécessairement l est entier.

- D'autre part l est positif ou nul , les valeurs possibles de l et m seront :

- $l = 0, 1, 2, \dots$

- $-l \leq m \leq +l$

- Pour déterminer la forme de $F_{ml}(\theta)$, utilisons (10) et (13)(action de L^2):

- $-[1/\sin\theta \partial/\partial\theta(\sin\theta \partial/\partial\theta) + 1/\sin^2\theta \partial^2/\partial\varphi^2] F_{ml}(\theta) e^{im\varphi} = l(l+1) F_{ml}(\theta) e^{im\varphi}$ (15)

- Soit : $-[1/\sin\theta \partial/\partial\theta(\sin\theta \partial/\partial\theta) + m^2/\sin^2\theta \partial^2/\partial\varphi^2] F_{ml}(\theta) = l(l+1) F_{ml}(\theta)$ (16)

- Équation ne dépendant que de θ .

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Cette équation peut être résolue pour déterminer $F_{lm}(\theta)$, il est cependant préférable d'utiliser les propriétés de L_+ et L_- .

- Pour $m=l$, appliquons L_+ à $Y_{lm}(\theta, \varphi)$:
- $L_+ Y_{ll}(\theta, \varphi) = 0$ (17)
- Ce qui donne :
- $e^{i\varphi} (\partial/\partial\theta + i \cot\theta \partial/\partial\varphi) F_{ll}(\theta) e^{il\varphi} = 0$
- $e^{i\varphi} e^{il\varphi} (\partial/\partial\theta - l \cot\theta) F_{ll}(\theta) = 0$
- $(\partial/\partial\theta - l \cot\theta) F_{ll}(\theta) = 0$ (18)
- Cette équation différentielle du 1er ordre admet pour solution générale :
- $F_{ll}(\theta) = C (\sin\theta)^l$ (19)
- C constante de normalisation.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Donc, pour chaque valeur entière positive ou nulle de l , il existe une fonction propre unique $Y_{ll}(\theta, \varphi)$ de moment cinétique (l, l) .

- $F_{ll}(\theta) = C (\sin\theta)^l e^{il\varphi}$
- Par application répétée de L_- à cette fonction, on obtient :
- $Y_{l, l-1}, Y_{l, l-2}, \dots, Y_{l, -l}$
- A chaque couple de valeurs propres $l(l+1)$ et m correspond à une et une seule fonction propre $Y_{lm}(\theta, \varphi)$.
- Le spectre de L^2 et L_z est entièrement dégénéré.
- Les fonctions $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont appelées harmoniques sphériques.
- Les relations précédentes ne déterminent les fonctions qu'à un facteur près, choisi de façon que les $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ soient orthonormées.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Une fonction quelconque de θ et φ peut être développée sur les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \varphi)$.
Les harmoniques sphériques forment un système complet.

- L'expression générale de $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ est :

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(l-m)!(2l+1)}{(l+m)!4\pi}} e^{im\varphi} \sin^m \theta \frac{d^{l+m}(\sin \theta)^{2l}}{d(\cos \theta)^{l+m}}$$

- Pour $m \geq 0$ et pour $m < 0$:
- $Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta, \varphi)$
- Valeurs particulières:

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}; Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (\cos^2 \theta - 1) \quad Y_{30} = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta),$$

$$Y_{11} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \quad Y_{21} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}, \quad Y_{31} = \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{i\varphi}$$

B-Le spin de l'électron :

- Evidence expérimentale : les manifestations expérimentales de l'existence du spin de l'électron sont nombreuses
- Propriétés magnétiques des métaux, expérience de Stern et Gerlach,
- Structure fine observée avec appareil de bonne résolution : chaque raie comporte, en fait, plusieurs composantes:
- effet Zeeman normal: lorsque l'atome est plongé dans un champ magnétique les raies de la structure fine se décomposent en un nombre impair $(2l+1)$ de composantes,
- Si le nombre est impair : effet Zeeman anormal.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Pour interpréter ces résultats expérimentaux, on a été amené à associer à l'électron un moment cinétique intrinsèque ou de spin S.

- Le moment cinétique total de l'électron est donc:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

- Ce moment est assimilé parfois au mouvement de l'électron sur lui-même (d'où le nom de spin), cette analogie n'est pas acceptable vu que l'électron n'est pas une particule classique.
- Le spin n'ayant pas d'équivalent classique, l'opérateur de spin S ne peut donc pas être construit à l'aide des règles d'écriture des opérateurs. Cet opérateur étant un moment cinétique, il en possède les propriétés (relations de commutations).

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Selon les données expérimentales, il n'existe que 2 orientations possibles pour le spin de l'électron.

- Il n'existe donc que 2 fonctions propres des opérateurs S^2 et S_z . Ces fonctions, notées habituellement α et β , satisfont aux relations :
- $S^2 \alpha = 1/2 (1/2 + 1) \alpha = 3/4 \alpha \quad s = 1/2$
- $S_z \alpha = 1/2 \alpha$
- $S^2 \beta = 1/2 (1/2 + 1) \beta = 3/4 \beta \quad s = 1/2$
- $S_z \beta = -1/2 \beta$
- On associe à la valeur propre de S^2 , le nombre quantique $s = 1/2$ et aux valeurs propres de S_z , le nombre quantique $m_s = \pm 1/2$.
- La fonction de spin α est la fonction propre correspondant à $m_s = 1/2$ et la fonction β à $m_s = -1/2$.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

- $\alpha = |1/2, 1/2\rangle$ et $\beta = |1/2, -1/2\rangle$
- En appliquant les résultats établis précédemment pour un moment cinétique, on obtient :
- $S_+ \alpha = 0$ $S_- \alpha = \beta$
- $S_+ \beta = \alpha$ $S_- \beta = 0$
- $S_x \alpha = 1/2 \beta$ $S_y \alpha = i/2 \beta$
- $S_x \beta = 1/2 \alpha$ $S_y \beta = -i/2 \alpha$
- On représente habituellement l'action des opérateurs S_x, S_y et S_z sous une forme matricielle :

$$S_x \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad S_y \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -i/2 \\ i/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

$$S_z \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

On définit les matrices de Pauli :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

On peut voir que:

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

de telle sorte que:

$$S^2 = 1/4(\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2) = 3/4 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

On peut voir aussi que :

$$\sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x = 0$$

les relations obtenues par permutations circulaires de x, y et z sont aussi valables

- (relations d'anticommutation)

cours de chimie théorique.
N.Komiha

C-Additions des moments cinétiques :

- On considère le cas de 2 moments cinétiques J_1 et J_2 .
- Le moment cinétique résultant est $J=J_1+J_2$.
- Désignons par $|j_1, m_1\rangle$ les $(2j_1+1)$ fonctions propres de j_1^2 et J_{1z} et $|j_2, m_2\rangle$ les $(2j_2+1)$ fonctions propres de j_2^2 et J_{2z} .
- L'espace engendré par l'addition des 2 moments cinétiques est de dimension $(2j_2+1)(2j_1+1)$.
- Les fonctions de base de cet espace sont notées
- $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ (fonctions linéairement indépendantes) tq:
- $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle$
- On note que : $J_z = J_{1z} + J_{2z}$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

$|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ est fonction propre de J_z pour la valeur propre $M=m_1+m_2$

- $J_{1z}, J_1^2, J_{2z}, J_2^2$ et J_z sont donc un ensemble d'opérateurs qui commutent et admettent le même ensemble de fonctions propres $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$.
- On montre que J^2 commutent avec J_z, J_1^2, J_2^2 mais pas avec J_{1z} et J_{2z} (voir TD).
- L'opérateur J^2 ne peut donc admettre le même système de fonctions propres commun aux 5 opérateurs.
- Si l'on note $|J, M\rangle$ les vecteurs propres communs à J^2 et J_z , on a:
- $J^2 |J, M\rangle = J(J+1) |J, M\rangle$
- $J_z |J, M\rangle = M |J, M\rangle$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

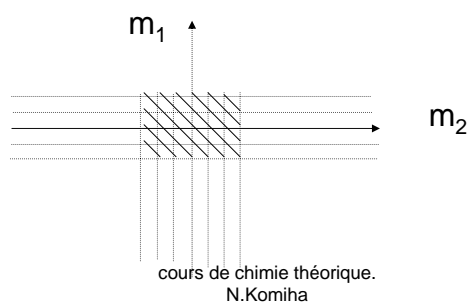
- Comme $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ est fonction propre de J_z avec pour valeur propre $M=m_1+m_2$.
- Pour la valeur propre M , on trouvera autant de fonctions propres que de couples (m_1, m_2) tq $M=m_1+m_2$.
- Donc, toute combinaison linéaire de fonctions
- $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ correspondant à M sera également fonction propre pour cette même valeur propre.
- On peut donc choisir parmi ces combinaisons linéaires, celles susceptibles d'être fonctions propres de J^2 :
- $|J, M\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} C_{m_1 m_2} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$
- Tq $M=m_1+m_2$, $C_{m_1 m_2}$ coefficient de Clebsch-Gordon.
- On détermine ainsi $(2j_2+1)(2j_1+1)$ fonctions linéairement indépendantes, à partir des fonctions initiales
- $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$, fonctions propres de J_z .

cours de chimie théorique.
N.Komiha

- La valeur maximale de M sera la somme des valeurs maximum de m_1 et m_2 soit respectivement j_1 et j_2 :
- $M_{\max} = j_1 + j_2$ et donc: $J_{\max} = j_1 + j_2$.
- On pourra, pour chaque valeur de J correspondant à $2J+1$ valeurs de M , définir $2J+1$ fonctions ;
- Les valeurs de J sont comprises entre $j_1 + j_2$ et $(j_1 - j_2)$ (valeur minimum de J).
- Exemple : $j_1=3$ et $j_2=2$; donc $1 \leq J \leq 5$; $J=1, 2, 3, 4, 5$
- $J=1$ $-1 \leq M \leq 1$ 3 valeurs de M
- $J=2$ $-2 \leq M \leq 2$ 5 valeurs de M
- $J=3$ $-2 \leq M \leq 2$ 7 valeurs de M
- $J=4$ $-2 \leq M \leq 2$ 9 valeurs de M
- $J=5$ $-2 \leq M \leq 2$ 11 valeurs de M
- Soit 35 vecteurs $|J, M\rangle$ ($(2j_2+1)(2j_1+1) = 35$)

cours de chimie théorique.
N.Komiha

- Il est intéressant de trouver les fonctions propres $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ correspondant à une même valeur de M .
- Il faut exprimer les vecteurs $|J, M\rangle$ en fonction des vecteurs $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$,
- Cela revient à un changement de base d'un espace de vecteurs propres de J^2 , J_z, J_1^2, J_2^2 à celui de J_1^2, J_2^2, J_{1z} et J_{2z} (voir TD).
- Un moyen simple de trouver ces fonctions est l'utilisation du diagramme de branchement :



- Dans ce diagramme, les couples de m_1 et m_2 donnant la même valeur de M sont les points situés sur une même parallèle à la deuxième diagonale.
- | $M = m_1 + m_2$ | nombre de couples |
|-----------------|-------------------|
| 5 | 1 |
| 4 | 2 |
| 3 | 3 |
| 2 | 4 |
| 1 | 5 |
| 0 | 5 |
| -1 | 5 |
| -2 | 4... |
| -5 | 1 |

cours de chimie théorique.
N.Komiha

- Exemple pour $M=4$, il correspond 2 couples $m_1=3$ $m_2=1$
- Et $m_1=2, m_2=2$.
- A ces couples correspondent 2 fonctions $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ et par suite deux combinaisons linéaires, l'une fonction propre de J^2 pour $J=5$ et l'autre pour $J=4$.
- Le calcul des coefficients de Clebsch-gordon sera vu en TD.
- Il résulte de ce qui précède que la résultante de 2 moments cinétiques est un moment cinétique de module $(J(J+1))^{1/2}$ avec $(j_1-j_2) \leq J \leq (j_1+j_2)$ et dont les projections sont les valeurs M associées à chaque valeur de J tq $M=m_1+m_2$.
- Les fonctions propres de ce moment cinétique sont également fonctions propres de J_1^2 et J_2^2 mais pas de J_{1z} et J_{2z} .

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Relations utiles :

- On peut toujours écrire que $J_1 J_2 = 1/2 (J^2 - J_1^2 - J_2^2)$

$$J_+ |j, m\rangle = \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |j, m+1\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle$$

$$J_- |j, m-1\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle$$

- Ces relations peuvent être démontrées en calculant les normes de $J_+ |j, m\rangle$ et $J_- |j, m\rangle$:

cours de chimie théorique.
N.Komiha

$\langle J_+ | j, m \rangle \langle J_+ | j, m \rangle$ or J_- est l'opérateur adjoint de J_+ :

- $\langle j, m | J_- J_+ | j, m \rangle = \langle j, m | (J_x - iJ_y)(J_x + iJ_y) | j, m \rangle$
- $= \langle j, m | (J_x^2 + i(J_x J_y - J_y J_x) + J_y^2) | j, m \rangle$
- $= \langle j, m | (J^2 - J_z^2 - J_z) | j, m \rangle = \langle j, m | (J^2 - J_z(J_z - 1)) | j, m \rangle$
- $= j(j+1) - m(m+1)$
- De la même façon la norme de $J_- | j, m \rangle$ est $j(j+1) - m(m-1)$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

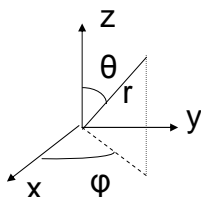
Chapitre III: Atomes monoélectroniques

- Atomes monoélectroniques: atomes ne comportant qu'un seul électron: H, He⁺, Li²⁺ ...
- L'étude de tels systèmes revêt une importance capitale pour la chimie quantique.
- L'équation de Schrödinger ne peut être résolue de manière exacte que dans ce cas là.
- Les solutions obtenues servent alors de base à l'étude de systèmes plus complexes (atomes pluriélectroniques et molécules).

cours de chimie théorique.
N.Komiha

1-Résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène :

- L'hamiltonien du système s'écrit :
- $H = (-\hbar^2/2\mu)\Delta + V(r)$



- Où $V(r)$ est l'énergie potentielle de l'électron dans le champ du noyau(proton):
- $V(r) = -Ze^2/r$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Le potentiel de coulomb étant de symétrie sphérique, il est préférable de résoudre ce pb en coordonnées sphériques.

- Le premier travail consiste en une séparation des variables.
- En coordonnées sphériques, le Laplacien s'écrit (1):

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

- L'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques s'écrit $H\Psi = E\Psi$:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\mu}{\hbar^2} (E + \frac{Ze^2}{r}) \Psi = 0$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Cette équation différentielle peut être résolue par séparation des variables et donne des solutions de forme:

- $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$ (3)
- En substituant Ψ dans (2), on obtient (4):

$$\Theta\Phi \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E + Ze^2/r) R\Theta\Phi = -R\Phi \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - R\Theta \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2}$$

- Soit en multipliant par $r^2 / R\Theta\Phi$: (5)

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E + Ze^2/r) = -\frac{1}{\Theta \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{1}{\Phi \sin^2\theta} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2}$$

- Le premier membre de cette équation n'est fonction que de la variable r et le second des variables angulaires θ et ϕ . L'égalité de ces 2 membres n'est assurée que si leurs valeurs respectives sont égales à une même constante:

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Et donc : (7)

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E + Ze^2/r) R - CR = 0$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + (C - m^2/\sin^2\theta) \Theta = 0$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

De la même manière, on peut séparer les variables θ et ϕ dans l'équation (7) :

- On obtient (8):

$$\frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + C \sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}$$

- Le premier membre de cette équation ne dépend que de θ et second de ϕ . Chacun des membres est donc égal à une même constante: (9) et (10)

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \text{ soit } \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0$$

$$\frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + C \sin^2\theta = m^2 \quad \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + (C - m^2/\sin^2\theta)\Theta = 0$$

A- Résolution de l'équation en ϕ .

- L'équation :

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0$$

- Admet comme solution générale :
- $\Phi(\varphi) = A e^{\pm im\varphi}$
- Où A est une constante
- La fonction étant circulaire uniforme par définition:
- $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$
- $A = A e^{\pm im2\pi} \quad \rightarrow \quad e^{\pm im2\pi} = 1$
-

Cette égalité n'est possible que si :
 $m=0,\pm 1,\pm 2,\pm \dots$

- Les valeurs de m ne peuvent être qu'entières.
- La constante A est obtenue à partir de la condition de normalisation de la fonction d'onde :

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi = A^2 \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} e^{-im\varphi} d\varphi = A^2 2\pi = 1$$

- La forme définitive de la fonction Φ est la suivante :

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi}$$

cours de chimie théorique.
 N.Komiha

B-Résolution de l'équation en θ :

- L'équation :

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + (C - m^2/\sin^2\theta) \Theta = 0$$

- n'a de solutions finies que lorsque les conditions suivantes sont satisfaites :
- $C=l(l+1)$ avec $l=0,1,2$ et $-l \leq m \leq +l$
- Les solutions de cette équation sont des polynômes de LEGENDRE de forme :

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[\frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos\theta)$$

Où les fonctions :

$$P_l^m(\cos \theta)$$

- Sont appelées polynômes de Legendre associés définis par:

$$P_l^m(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} [1 - (\cos \theta)^2]^{|m|/2} \frac{d^{l+m}}{d \cos \theta^{l+m}} (\cos \theta^2 - 1)^l$$

- Les polynômes de Legendre associés sont liés aux polynômes de Legendre :

$$P_l(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d \cos \theta^l} (\cos \theta^2 - 1)^l$$

- Par la relation:

$$P_l^m(\cos \theta) = (1 - \cos^2 \theta)^{m/2} \frac{d^m}{d \cos \theta^m} P_l(\cos \theta)$$

Le tableau suivant donne la forme des fonctions $\Theta_{lm}(\theta)$ pour qqes valeurs de l et m :

$$\Theta_{00} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \quad \Theta_{10} = \frac{1}{2}\sqrt{6}\cos\theta \quad \Theta_{1\pm 1} = \frac{1}{2}\sqrt{3}\sin\theta$$

$$\Theta_{20} = \frac{1}{4}\sqrt{10}(3\cos^2\theta - 1) \quad \Theta_{2\pm 1} = \frac{1}{2}\sqrt{15}\sin\theta\cos\theta \quad \Theta_{2\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{15}\sin^2\theta$$

le produit des fonctions $\Theta(\theta)$ et $\Phi(\varphi)$ constitue la partie angulaire de la fonction d'onde :

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$

Ces fonctions sont appelées harmoniques sphériques.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

C-Résolution de l'équation en R:

- L'équation radiale (6) peut s'écrire sous la forme simple suivante, en remplaçant C par sa valeur:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2E}{a_0 e^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$

- Où : $a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2}$ est le rayon de Bohr
- La résolution de cette équation permet de déterminer l'énergie:

$$E = - \frac{1}{n^2} \frac{Z^2 e^2}{2 a_0}$$

- n est appelé nombre quantique principal $n = 1, 2, \dots$ Entier
- et $l \leq n-1$, $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ nombre quantique secondaire .

La fonction R(r) dite fonction radiale s'écrit:

$$R_n(r) = \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]} \right]^{1/2} e^{-Zr/na_0} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)$$

- La fonction L_{n-l-1}^{2l+1} est le polynôme de Laguerre associé, lié au polynôme de Laguerre par la relation:

$$L_n^k(r) = \frac{d^k}{dr^k} L_n(r)$$

- Où

$$L_n(r) = e^r \frac{d^n}{dr^n} (r^n e^{-r})$$

- Les polynômes de Laguerre où n et l sont différents sont orthogonaux 2 à 2, ce qui détermine l'orthogonalité des fonctions radiales.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Le tableau suivant donne les fonctions $R_{nl}(r)$ pour différentes valeurs de n et l :

• .

$$1s: R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$2s: R_{20} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$2p: R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0}$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

2-Propriétés des fonctions propres de H: **A-sens physique des nombres quantiques n, l, m :**

- Les fonctions $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ déterminées précédemment sont fonctions propres de H mais aussi de L^2 et L_z :
- $H \Psi_{nlm} = E_n \Psi_{nlm}$
- $L^2 \Psi_{nlm} = l(l+1) \Psi_{nlm}$
- $L_z \Psi_{nlm} = m_l \Psi_{nlm}$
- Ceci résultent du fait que les opérateurs H, L^2, L_z commutent.
- Les fonctions Ψ_{nlm} dépendent des 3 nombres quantiques
- Le nombre quantique principal n détermine l'énergie E_n ,
- l le nombre quantique azimutal détermine le moment cinétique orbital L ,
- Et m le nombre quantique magnétique caractérise la projection L_z du moment cinétique sur un axe donné.

B-Orbitales atomiques:

- Les fonctions d'onde Ψ_{nlm} de l'atome H sont habituellement appelées orbitales atomiques (O.A) .
- Les orbitales de l'atome H sont classées d'après les valeurs des valeurs de l. Chaque valeur de l est caractérisée par une lettre:
- $l=0$ définit une orbitale s,
- $l=1$ une orbitale p
- $l=2$ une orbitale d
- $l=3$ une orbitale f etc .. $l=4$ orbitale g ; $l=5$ orbitale h
- Les lettres s,p,d,f proviennent de notations spectroscopiques. A partir de $l=4$, on suit l'ordre alphabétique (sauf pour j).

- Pour $m \neq 0$ les orbitales Ψ_{nlm} sont des fonctions complexes. Or, il est plus commode de manier des fonctions réelles.
- Les fonctions $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ et $Y_{l,-m}(\theta, \varphi)$ étant dégénérées, une combinaison linéaire de ces 2 fonctions est aussi solutions de l'équation de Schrödinger avec la même valeur propre.
- Les fonctions $Y'_{lm}(\theta, \varphi)$ et $Y''_{lm}(\theta, \varphi)$ sont donc aussi solutions de l'équation de Schrödinger:
- $Y'_{lm} = 1/\sqrt{2} (Y_{lm} + Y_{l,-m})$
- $Y''_{lm} = 1/\sqrt{2} (Y_{lm} - Y_{l,-m})$
- Ainsi, à la place des fonctions Y_{lm} décrites précédemment, on utilise les 2 séries de solutions réelles suivantes (utilisant la formule d'Euler):

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left[\frac{1}{2\pi} \frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos \theta) \begin{cases} \cos m \varphi \\ \sin m \varphi \end{cases}$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

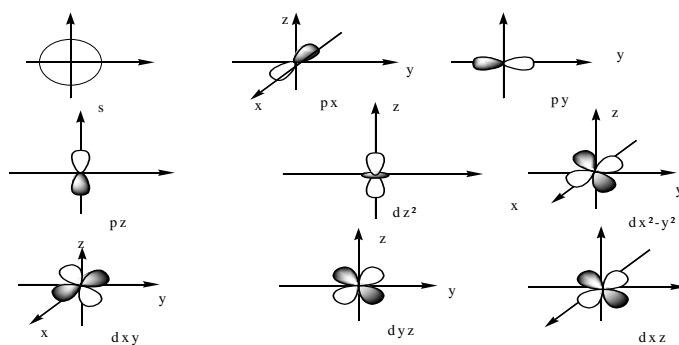
On peut admettre que les fonctions en $\cos(m\varphi)$ correspondent aux valeurs positives de m et que les fonctions en $\sin(m\varphi)$ correspondent aux valeurs négatives de m .

- Le tableau suivant donne les fonctions angulaires pour quelques valeurs de l et m :

l	m	Y_{lm}	notation
0	0	$1/\sqrt{4\pi}$	s
1	0	$(\sqrt{6}/2\sqrt{2\pi}) \cos\theta$	p _z
1	-1	$(\sqrt{6}/2\sqrt{2\pi}) \sin\theta \sin\varphi$	p _y
1	1	$(\sqrt{6}/2\sqrt{2\pi}) \sin\theta \cos\varphi$	p _x
2	0	$(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi}) (3\cos^2\theta - 1)$	d _{z²}
2	1	$(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi}) \sin 2\theta \cos\varphi$	d _{xz}
2	-1	$(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi}) \sin 2\theta \sin\varphi$	d _{yz}
2	2	$(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi}) \sin^2\theta \cos 2\varphi$	d _{x²-y²}
2	-2	$(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi}) \sin^2\theta \sin 2\varphi$	d _{xy}

Représentations graphiques des orbitales s,p et dans le système d'axes Oxyz :

- La représentation graphique des orbitales ainsi que leurs propriétés de symétrie seront discutés enTD:



cours de chimie théorique.
N.Komiha

La probabilité pour trouver l'électron dans un volume dv est donnée par $\Psi^*\Psi dv$.

- Le produit $\Psi^*\Psi$ définit la densité de probabilité de l'électron (ou densité électronique) en un point de l'élément de volume dv .
- La probabilité de présence de l'électron dans un espace compris entre de sphères de rayons r et $r+dr$ s'écrit:

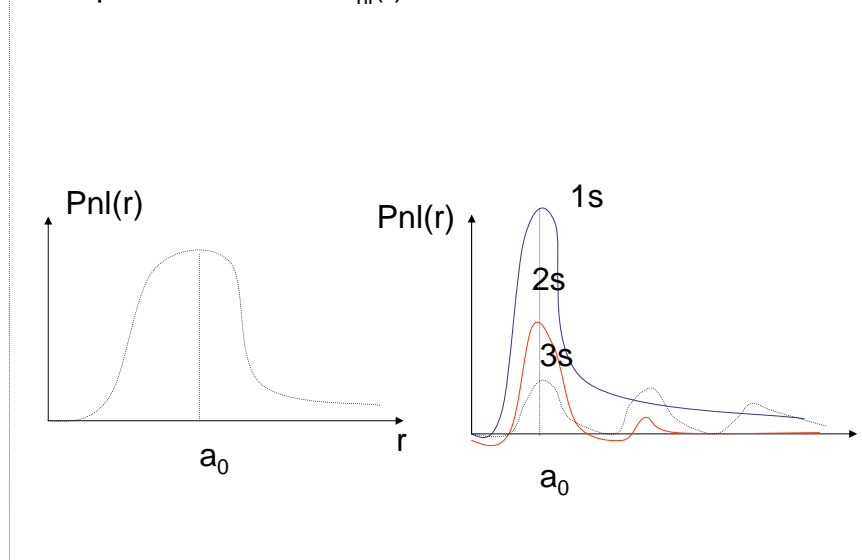
$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [Y_{nlm}(\theta, \varphi)]^2 \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$= [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr = P_{nl}(r) dr$$

- La fonction $P_{nl}(r) = r^2 [R_{nl}(r)]^2$ qui définit la probabilité de présence de l'électron à la distance r du noyau est appelé fonction de distribution radiale.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

- Représentation de $P_{nl}(r)$:



cours de chimie théorique.
N.Komiha

3-Propriétés d'un atome hydrogénoïde :

- La connaissance de la fonction d'onde de l'atome hydrogénoïde permet de calculer les propriétés de ce système.
- **a- distance moyenne noyau-électron:**
- Pour l'état fondamental de l'atome d'hydrogène , la fonction d'onde est :

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

- La distance moyenne noyau-électron est donnée par :

$$\bar{r} = \int \Psi_{1s}^*(r) r \Psi_{1s}(r) d\tau$$

- En remplaçant Ψ par son expression :

$$\bar{r} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$\bar{r} = \frac{4\pi}{\pi} \frac{1}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr$$

- Compte tenu de la relation: $\int x^n e^{-ax} dx = n!/a^{n+1}$
- on obtient :

$$\bar{r} = \frac{3}{2} a_0$$

- Ainsi la distance moyenne noyau-électron pour l'état fondamental de l'atome d'hydrogène est égale à $1.5 a_0$ (a_0 étant le rayon de la première orbite de Bohr).

cours de chimie théorique.
N.Komiha

L'expression générale de cette distance pour n et l donné est:

$$\bar{r} = \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)]$$

- la distance moyenne noyau-électron de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental supérieure à la distance la plus probable qui est égale au rayon de la première orbite de Bohr.
- Ceci peut s'expliquer en examinant la courbe de la densité de probabilité de la 1s qui n'est pas symétrique par rapport à son maximum une probabilité de présence de l'électron existe à des distance supérieures à $2a_0$, la distance moyenne sera donc tjs supérieure à la distance la plus probable .

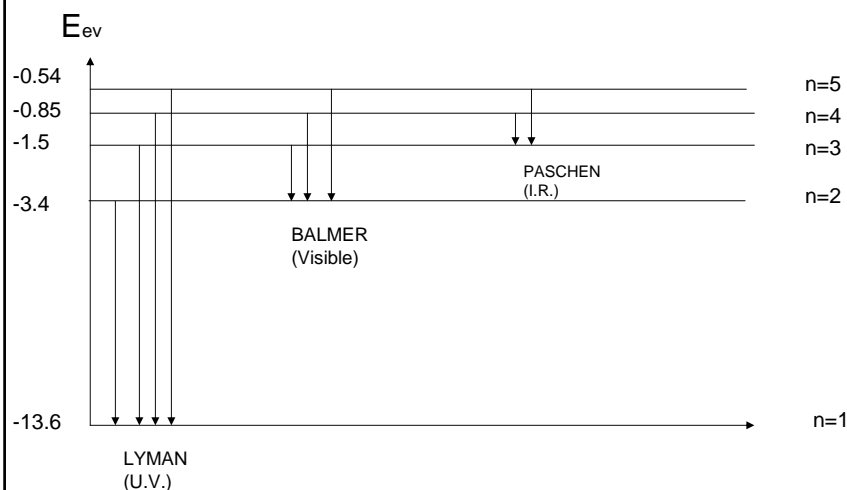
cours de chimie théorique.
N.Komiha

b-Spectre d'un atome hydrogénoïde.

- Lorsque l'atome d'hydrogène passe d'un niveau d'énergie E_n à un autre niveau E_m , il y a émission ou absorption d'un photon dont la fréquence est définie par:
- $h\nu = |E_n - E_m|$ si $n > m$, il y a émission
- si $n < m$, il y a absorption
- Compte tenu de l'expression de l'énergie d'un atome hydrogénoïde , la relation précédente devient:

$$h\nu = \frac{Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Les valeurs possibles de l'énergie pour H(Z=1) sont :



- On définit le nombre d'onde σ du rayonnement émis ou absorbé:
- $v=c \cdot \sigma$
- Où c est la vitesse de la lumière :

$$\sigma = \frac{2\pi^2 Z^2 \mu e^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

- Pour $n > m$
- Dans le cas de l'hydrogène:

$$\sigma = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

- Avec $R_H = 1.09 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ constante de Rydberg.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Les spectres atomiques sont caractérisés, non seulement par les énergies ou les fréquences de la lumière absorbée ou émises mais aussi par les probabilités de ces phénomènes.

- Celles-ci étant fonction de l'intensité des bandes observées.
- La probabilité d'une transition électronique de l'état i défini par $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ vers l'état j $\Psi_{n'l'm'}(r, \theta, \varphi)$ est donnée par la formule de Mulliken et Rielke :
- $f_{ij} = K \Delta E_{ij} \mu_{ij}^2$; K : constante dépendant du système d'unité
 ΔE_{ij} est l'énergie de transition
 μ_{ij} est ce que l'on appelle le moment dipolaire de transition : $\mu_{ij} = \langle \Psi_j | \sum \mathbf{r}_v | \Psi_i \rangle$
 \mathbf{r}_v étant le rayon vecteur du v ème électron de l'atome.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Les transitions pour lesquelles $\mu_{ij} = 0$ sont dites interdites, les raies correspondant à ces transitions sont absentes dans le spectre observé.

- Seules certaines transitions sont donc permises.
- Celles-ci ont des probabilités convenables et obéissent à des règles appelées règles de sélection.
- Ces règles de sélection peuvent être déduites en considérant les intégrales :

$$\langle \Psi_{n'l'm'} | x | \Psi_{nlm} \rangle$$

$$\langle \Psi_{n'l'm'} | y | \Psi_{nlm} \rangle$$

$$\langle \Psi_{n'l'm'} | z | \Psi_{nlm} \rangle$$

qui doivent être nulles.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Ces règles sont les suivantes :
 $\Delta m = 0, \pm 1$ et $\Delta l = \pm 1$ (aucune restriction sur n)

- Habituellement quand toutes les directions spatiales sont équivalentes (pas de lumière polarisée), on ne considère que la deuxième règle : $\Delta l = \pm 1$.
- Dans un atome hydrogénoïde, seules les transitions suivantes sont observées :
 - $s \rightarrow p$
 - $p \rightarrow s$
 - $p \rightarrow d$
 - $d \rightarrow p$
 - $d \rightarrow f$
- Toutes les autres transitions sont interdites et ne sont pas observées.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Les règles de sélections impliquent que les hydrogénoïdes sont incapables de retrouver rapidement leur état fondamental à partir de certains états excités.

- Ainsi la transition $2s \rightarrow 1s$ est interdite,
- Elle n'est possible que par une intervention extérieure ou par une désactivation sans rayonnement résultant d'une collision d'atome.
- Ces états excités ont de longue durée de vie, ils sont appelés états métastables
- Durée de vie de 10^{-5} à 10^{-1} s par rapport à 10^{-8} .

cours de chimie théorique.
N.Komiha

C-Moment magnétique orbital-Moment magnétique de spin:

- Selon le modèle de Bohr, l'électron se déplace sur une orbite de rayon r avec une vitesse v .
- Le moment magnétique d'un tel circuit est :
 - $\mu_l = S \cdot I$
 - où I est l'intensité du courant et S la surface de l'orbitale.
- I est égal à la charge de l'électron multiplié par le nombre de tour par seconde :
 - $I = -e \omega / 2\pi = -e v / 2\pi R$
- Or $S = \pi R^2$ et donc :
- $\mu_l = \pi R^2 (-e v / 2\pi R) = -e v R / 2 = -e m v R / 2m$
- $\mu_l = -(e/2m) L = -\gamma L \quad (1)$
- L est le moment cinétique orbitale et $\gamma = e/2m$ est appelé rapport gyromagnétique .

Au moment cinétique L de l'électron correspond un moment magnétique μ donné par la relation (1) .

- Les moments μ et L sont de sens contraires .
- Étant donné que :
- $|L| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$
- Il s'ensuit que :
- $|\mu_l| = (e\hbar/2m) \sqrt{l(l+1)}$
- La quantité $e\hbar/2m = \mu_B$ est appelée magnéton de Bohr .
- Elle définit l'unité atomique de moment magnétique:
- $\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$
- Dans de nombreux cas ,on exprime le rapport μ_l / L sous la forme :
- $\mu_l / L = -g_l \mu_B / \hbar$ où g est le facteur orbital

cours de chimie théorique.
N.Komiha

On en déduit que : $\mu_l = -g_l \mu_B L$.

- Si l'on considère la projection du moment magnétique sur un axe choisi (Oz par exemple) on obtient:
- $\mu_{lz} = -g_l \mu_B L_z$
- Sachant que la valeur propre associée à L_z est m , il s'ensuit que la valeur propre associée à μ_{lz} est :
- $\mu_{lz} = -g_l \mu_B m$
- Cette expression définit les orientations possibles du moment magnétique orbital μ_l .

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Par analogie avec le moment magnétique orbital, on définit le moment cinétique de spin:

- $\mu_s = -g_s \mu_B S$ et $|\mu_s| = -(e\hbar/2m) \sqrt{S(S+1)}$
- .
- Et : $\mu_{sz} = -g_s \mu_B S_z$
- Où g_s est le facteur de spin,
- Des données expérimentales et théoriques ont montré que $g_s = 2.00232$.
- L'existence d'un moment magnétique entraîne une interaction avec le champ magnétique.
- L'énergie potentielle de cette interaction est :
- $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B \cos\theta$ où B est le vecteur induction magnétique et θ l'angle entre μ et B .

cours de chimie théorique.
N.Komiha

En supposant que la direction du champ B coïncide avec l'axe Oz, on a :

- $\mu_z = \mu \cos\theta = \pm g \mu_B m$
- D'où :
- $E = \pm g \mu_B m.B$
- Ainsi , en présence d'un champ magnétique, l'énergie de l'atome d'hydrogène dépend aussi bien du nombre quantique principal n que du nombre quantique m (d'où, d'ailleurs, le nom de ce dernier).

cours de chimie théorique.
N.Komiha

CHAPITRE IV-METHODES DE RESOLUTIONS DE LA CHIMIE THEORIQUE :

- Une résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que dans les cas les plus simples (particule libre, atome d'hydrogène, etc..).
- La plupart des problèmes de la chimie quantique sont résolus à l'aide de méthodes approchées.
- Les plus importantes méthodes sont les méthodes de variations et de perturbations.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

1-Méthode de Variations :

- Elle est fondée sur le théorème suivant :
- Si H est l'hamiltonien du système et E_1 la plus faible valeur propre (c.à.d. l'énergie de l'état fondamental),
- alors pour toute fonction normalisée Ψ on a :
- $\langle E \rangle = \int \Psi^* H \Psi d\tau \geq E_1$
- Démonstration :
- La fonction Ψ peut être développée suivant la base des fonctions propres de l'hamiltonien :

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i \quad \text{avec} \quad H\Psi_i = E_i \Psi_i$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Considérons maintenant l'intégrale :

- $\int \Psi^* (H - E_1) \Psi d\tau = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \Psi_i^* (H - E_1) \Psi_j d\tau$
- $= \sum_i \sum_j c_i^* c_j (E_j - E_1) \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau$
- $= \sum_i |c_i|^2 (E_i - E_1)$
- $|c_i|^2$ étant toujours positif ou nul et E_1 étant par hypothèse la plus faible valeur propre ($E_1 \leq E_i \forall i$) :
- $\int \Psi_i^* (H - E_1) \Psi_j d\tau \geq 0$
- Et donc $\langle E \rangle \geq E_1$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

La fonction d'onde approchée ψ est dite fonction d'essai .

- Plus cette fonction d'essai est proche de la fonction exacte, plus l'énergie obtenue à l'aide de cette fonction est proche de la valeur réelle.
- Pour que la fonction soit plus 'souple' , on y introduit plusieurs paramètres variables $c_1, c_2 \dots c_n$.
- Les valeurs de ces paramètres sont trouvés en minimisant l'énergie :

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_1} = 0; \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_2} = 0, \dots, \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_n} = 0$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Méthode variationnelle de RITZ :

- La fonction d'essai ψ est exprimée sous forme d'une combinaison linéaire de fonctions approchées :

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \Psi_i$$

- c_1, c_2, \dots, c_n étant des paramètres à faire varier .
- En substituant ψ dans l'expression de $\langle E \rangle$ et en considérant que ψ est normée , on obtient :

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i^* H \varphi_j d\tau}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau}$$

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij}}$$

- Avec $H_{ij} = \int \varphi_i^* H \varphi_j d\tau$ élément de matrice de l'hamiltonien.
- Et $S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau$ élément de la matrice de recouvrement.
- La valeur minimale de l'énergie $\langle E \rangle$ est obtenue en écrivant les conditions de nullité des dérivées :

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_1} = 0; \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_2} = 0, \dots, \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_n} = 0$$

- Or $\langle E \rangle = U/V$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_k} = \frac{U'V - VU'}{V^2} = 0 \quad i$$

- Et donc: $\frac{U'}{V} = \frac{U}{V} = \langle E \rangle$
- $\sum_i c_i (H_{ik} - \langle E \rangle S_{ik}) = 0$
- Ce système d'équations linéaires et homogènes n'a de solutions non triviales que si le déterminant associé est nul :
- $|H_{ik} - \langle E \rangle S_{ik}| = 0$
- Ce déterminant est dit séculaire, il possède n racines E_1, E_2, \dots, E_n .
- La plus petite valeur correspond à l'énergie de l'état fondamental.
- Les autres valeurs correspondent aux états excités.
- Si on remplace E_1 par sa valeur dans le système d'équations, on détermine les coefficients de la fonction d'onde de l'état fondamental
- Les fonctions d'ondes des autres états sont déterminées de la même manière.

2-Théorie des perturbations :

- On considère que l'hamiltonien est la somme de 2 termes:
- Un terme H_0 d'ordre zéro
- et un terme de perturbation P (généralement moins important que H_0),
- Les valeurs propres E_n^0 et les fonctions propres correspondantes Ψ_n^0 de H_0 sont supposées connues:
- $H_0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0 \quad (1)$
- Le problème est alors de déterminer, à partir des solutions de H_0 , les valeurs propres E_n et les fonctions propres correspondantes Ψ_n de H :
- $H \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (2)$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Méthode de Rayleigh-Schrödinger:

- On pose : $H = H_0 + \lambda P \quad (3)$ avec λ petit
- On développe en série de λ les valeurs propres et fonctions propres correspondantes E_n, Ψ_n :
- $E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \quad (4)$
- $\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 + \dots \quad (5)$
- On suppose tout d'abord, que tous les états Ψ_n sont non dégénérés.
- En reportant (4) et (5) dans (2), on a :
- $(H_0 + \lambda P) (\Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 + \dots) = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots) (\Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 + \dots) \quad (6)$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Cette équation est satisfaite si les termes de même puissance de λ sont égaux dans les deux membres:

- $H_0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0$
- $H_0 \Psi_n^1 + P \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^1 + E_n^1 \Psi_n^0$
- $H_0 \Psi_n^2 + P \Psi_n^1 = E_n^0 \Psi_n^2 + E_n^1 \Psi_n^1 + E_n^2 \Psi_n^0$ (7)
-
- $H_0 \Psi_n^k + P \Psi_n^{k-1} = E_n^0 \Psi_n^k + E_n^1 \Psi_n^{k-1} + E_n^2 \Psi_n^{k-2} + \dots + E_n^k \Psi_n^0$
- On suppose que les états propres de H_0 sont normalisés et orthogonaux à tous les états des différents ordres de perturbations :
- $\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^0 \rangle = 1$; $\langle \Psi_n^i | \Psi_n^j \rangle = 1$; $\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^i \rangle = 0 \quad \forall i$ (8)

cours de chimie théorique.
N.Komiha

En multipliant à gauche par Ψ_n^{0*} chacune des équations précédentes et en intégrant, il vient que :

- $E_n^0 = \langle \Psi_n^0 | H_0 | \Psi_n^0 \rangle$ énergie non perturbée
- $E_n^1 = \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^0 \rangle$ énergie de perturbation à l'ordre 1
-
- $E_n^2 = \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^1 \rangle$ énergie de perturbation à l'ordre 2
-
- ...
- $E_n^k = \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^{k-1} \rangle$ énergie de perturbation à l'ordre k
-
- On voit que la correction à l'ordre k pour l'énergie s'obtient par la simple connaissance de la correction à l'ordre k-1 de la fonction d'onde.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

En sommant la série (4) , l'énergie vraie s'écrit :

- $E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots$
- $= E_n^0 + \lambda \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^0 \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^1 \rangle + \dots$
- $= E_n^0 + \lambda \langle \Psi_n^0 | P | [\Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 + \dots] \rangle$
- $= E_n^0 + \lambda \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^0 \rangle$

(10)

- En incluant le paramètre λ dans P , on a :
- $E_n = E_n^0 + \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^0 \rangle = \langle \Psi_n^0 | H | \Psi_n^0 \rangle$
- C'est une expression purement formelle car l'état vrai Ψ_n n'est pas connu .

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Détermination de la fonction d'onde à l'ordre k :

- Multiplions à gauche par Ψ_m^{0*} chacune des équations de (7) et intégrons :
- $\langle \Psi_m^0 | H_0 | \Psi_n^k \rangle + \langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^{k-1} \rangle =$
- $E_n^0 \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^k \rangle + E_n^1 \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^{k-1} \rangle + \dots + E_n^{k-1} \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^1 \rangle$
- Car $E_n^k \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^0 \rangle = 0$ du fait que Ψ_m^0 et Ψ_n^0 sont orthogonaux .
- On note que :
- $\langle \Psi_m^0 | H_0 | \Psi_n^k \rangle = E_m^0 \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^k \rangle$ ce qui entraîne que :
- $\langle \Psi_m^0 | \Psi_n^k \rangle = 1 / (E_n^0 - E_m^0) [\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^{k-1} \rangle$
- $- E_n^1 \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^{k-1} \rangle + \dots + E_n^{k-1} \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^1 \rangle]$

(12)

Or on peut écrire que :

$$\Psi_n^k = \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}}^{\infty} c_m |\Psi_m^0\rangle$$

- Avec :

$$c_m = \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^k \rangle$$

- $m \neq n$ par hypothèse car :

$$\langle \Psi_m^0 | \Psi_n^k \rangle = 0$$

- $\forall k$, ce qui donne avec l'équation (12), l'état perturbé d'ordre k :
- $\Psi_n^k = \sum_{m \neq n} \{ 1/(E_n^0 - E_m^0) [\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^{k-1} \rangle \Psi_m^0$
- $- E_n^1 \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^{k-1} \rangle \Psi_m^0 + \dots + E_n^{k-1} \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^1 \rangle \Psi_m^0 \}$ (13)

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Application à l'ordre 1 :

- L'équation (10) donne :
- $E_n = E_n^0 + \lambda \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^0 \rangle$ (14)
- Et l'équation (13) conduit à :

- $$\Psi_n^1 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \Psi_m^0$$
 (15)

- Et donc :

- $$\Psi_n^1 = \Psi_n^0 + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \Psi_m^0$$
 (16)

Application à l'ordre 2 :

- L'équation (10) donne :
- $E_n^2 = \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^1 \rangle$
- Soit en tenant compte de (15):

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_n^0 | P | \Psi_m^0 \rangle \langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0}$$

- Et donc :

$$E_n = E_n^0 + \lambda \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^0 \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_n^0 | P | \Psi_m^0 \rangle \langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0}$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha



La fonction d'onde à l'ordre 2 est :

$$\Psi_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{1}{E_n^0 - E_m^0} [\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^1 \rangle \langle \Psi_n^0 | \Psi_m^0 \rangle - E_n^1 \langle \Psi_n^0 | \Psi_n^1 \rangle \langle \Psi_m^0 | \Psi_m^0 \rangle]$$

- En remplaçant Ψ_n^1 par sa valeur on obtient :

$$\Psi_n^2 = \sum_{m \neq n} \left[\sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_k^0 \rangle \langle \Psi_k^0 | P | \Psi_n^0 \rangle \langle \Psi_n^0 | \Psi_m^0 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)(E_n^0 - E_k^0)} - \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_k^0 \rangle \langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)^2} \right] \langle \Psi_m^0 | \Psi_m^0 \rangle$$

- Et donc:

$$\Psi_n^2 = \Psi_n^0 + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)} \Psi_m^0 + \lambda^2 \sum_{m \neq n} [\dots] \Psi_m^0$$

CHAPITRE V:ATOMES PLURIELECTRONIQUES

- L'hamiltonien exact pour un atome à n électrons est :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_i \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$$

- Où r_i est la distance du noyau au point de coordonnées x_i, y_i, z_i affectées à l'électron i et r_{ij} la distance entre deux électrons i et j .
- Le premier terme est l'opérateur énergie cinétique, le second l'opérateur énergie potentielle d'interaction des électrons avec le noyau, le dernier terme est la répulsion biélectronique.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

- L'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes sont les seuls systèmes atomiques pour lesquels il est possible d'obtenir des fonctions d'onde exactes par résolution directe de l'équation de Schrödinger.
- Pour l'atome à n électrons, la difficulté provient du terme biélectronique dans l'expression de H .
- Ce terme étant fonction des coordonnées des 2 électrons, la séparation des variables devient impossible quelque soit le système de coordonnées choisi.
- Il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes d'approximations.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

1-fonctions analytiques approchées des O.A. :

- **a- l'approximation orbitale :**
- L'approximation orbitale consiste à écrire la fonction d'onde comme un produit de fonctions dépendant chacune des coordonnées d'un seul électron :

$$\Psi = \prod_{i=1}^n \varphi_i$$

- L'hamiltonien s'écrit comme une somme d'hamiltoniens monoélectroniques :
- $H = \sum_i h_i$
- Et l'énergie : $E = \sum_i e_i$
- Hypothèse des électrons indépendants : on néglige le terme biélectronique dans l'équation de Schrödinger.
- Les φ_i sont alors des fonctions hydrogénéoïdes.

b- Modèle à charge nucléaire effective .Orbitales de Slater:

- En anglais Slater Type Orbitale (STO) (1930).
- Les O.A. de Slater sont les fonctions approchées les plus utilisées:

$$\Psi_{nlm} = N \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n^*-1} e^{-ar/a_0} Y_{nlm}(\theta, \varphi)$$

- Où $N = (2\alpha)^{n+1/2} [(2n!)]^{1/2}$ est le facteur de normalisation;
- $\alpha = (Z - \sigma)/n^*$ est l'exposant de l'orbitale
- n^* et σ sont des constantes définies par des règles semi-empiriques proposées par Slater.
- Les fonctions proposées par Slater ont la même forme que les orbitales atomiques de l'atome hydrogénéoïde.

Les fonctions de Slater sont solutions d'une équation radiale similaire à celle de l'atome hydrogénoïde mais dans laquelle l'opérateur énergie potentielle a la forme :

$$V(r) = -e^2 \frac{(z-\sigma)}{r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^*(n^*-1)}{r^2}$$

- Lorsque les valeurs de r sont élevées, le second terme peut être négligé et l'expression précédente devient :

$$V(r) = -e^2 \frac{(z-\sigma)}{r}$$

- σ est la constante d'écran, l'effet d'écran est du aux électrons par rapport à la charge nucléaire.
- Les valeurs propres ou énergie associées aux orbitales de Slater sont données par :

$$E = -\frac{m e^4}{2 \hbar^2} \frac{(Z-\sigma)^2}{(n^*)^2} = E_H \frac{(Z-\sigma)^2}{(n^*)^2} \qquad E = -13.6 \frac{(Z-\sigma)^2}{(n^*)^2} eV$$

Si $Z-\sigma=Z^*$ est définie comme la charge nucléaire effective et n^* comme le nombre quantique principal effective, cette formule coïncide avec l'expression de l'énergie pour un hydrogénoïde.

- L'évaluation de σ et n^* se fait selon les règles de Slater:
- 1) la valeur de n^* est liée au nombre quantique principal de la façon suivante :
- Pour $n= 1, 2, 3, 4, 5, 6$
- $n^*=1, 2, 3, 3.7, 4, 4.2$ respectivement.
- Les constantes d'écran σ sont calculé de la façon suivante:
- Les orbitales sont classées en groupe de Slater:
- (1s) (2s2p) (3s3p) (3d) (4s4p) (4d) (4f) (5s5p)....

cours de chimie théorique.
N.Komiha

La valeur de σ pour une orbitale donnée est égale à la somme des contributions de chaque e- pris isolément .

- Chaque e- voit le noyau écranté par les autres e- .
- Les contributions sont les suivantes :
 - a) 0 pour tout e- des groupes extérieurs ;
 - b) 0.35 pour les e- du même groupe ,autre que l'e- considéré. Pour le groupe 1s,cette quantité est égal à 0.30;
 - c) pour les électrons s et p :0.85 pour chaque e- appartenant à la couche (n-1) immédiatement inférieure à l'e- considéré et 1 pour le e- des couches plus profondes;
 - d) pour les e- d ou f :1 pour chaque e- des groupes internes ,même s'ils appartiennent à la même couche.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Exemple : atome de carbone

- $(1s^2) (2s^2 2p^2)$
- $\sigma = 0.30 \quad Z = 6 - 0.30 = 5.7$ pour les e- 1s
- $Z = 6 - 3 \times 0.35 - 2 \times 0.85 = 3.25$ pour les e- 2sp

cours de chimie théorique.
N.Komiha

3-Niveaux d'énergie des atomes polyélectroniques:

- Les calculs et l'étude des spectres atomiques montrent que les énergies des O.A. sont fonctions non seulement du nombre quantique n mais aussi du nombre quantique orbital l .
- L'éclatement des niveaux pour n donné est provoqué par la répulsion entre électrons.
- Pour l'hydrogène, l'orbitale $3d$ est placée plus bas que $4s$ alors que pour $7 < Z < 21$, c'est l'inverse qui se produit.
- Pour $Z > 21$, l'orbitale $3d$ se retrouve à nouveau inférieure à $4s$.
- Le classement des niveaux se fait suivant les règles de KLECHOWSKY :
- $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 6d$

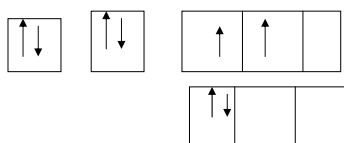
4- Configurations électroniques des atomes polyélectroniques:

- Le remplissage par les électrons des niveaux d'énergie est soumis aux règles suivantes :
- 1°) le remplissage des orbitales atomiques par les électrons se fait dans l'ordre croissant de l'énergie des orbitales.
- 2°) selon le principe de Pauli, chaque orbitale atomique caractérisée par les nombres quantiques n, l et m ne peut contenir plus de 2 électrons.
- 3°) les O.A. à l et n donné sont remplies de telle sorte que le spin total soit maximum : un nombre maximum d'orbitales à m différent doit être remplies: règle de HUND.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

5- Etats des atomes à plusieurs électrons :

- Pour une configuration à couches complètes, les électrons ne peuvent être répartis dans les orbitales que suivant un ordre unique:
- ex : Ne : $1s^2 2s^2 2p^6$
- Par contre , pour une configuration à couches incomplètes , il existe plusieurs répartitions possibles des électrons sur les différentes orbitales :
- Ex : C : $1s^2 2s^2 2p^2$



-

au total il y a 15 arrangements possibles

pour les e- p , à chacune de ces configurations correspond un déterminant de Slater

- De telles fonctions sont des fonctions propres de L^2 et L_{zi} (moment cinétique de chaque électron).
- L'addition des moments cinétiques permet, à partir des fonctions précédentes, de construire des combinaisons linéaires qui sont fonctions propres de L^2 et L_z .
- Ces fonctions sont aussi fonctions propres de H (H à approximation centrale ou H exact avec $1/r_{ij}$).
- On montre facilement que les composantes L_{zi} ne commutent pas avec H mais que par contre L_z commute avec H.
- D'autre part , puisque H ne contient pas de variables de spin, il commute avec S^2 et S_z .

Finalement on a un ensemble complet d'observables qui commutent : H , L^2 , L_z , S^2 et S_z .

- Pour caractériser les états d'un atome à plusieurs électrons, on utilise les valeurs propres de ces opérateurs, soit :
 - E , L , M_L , S , M_S
 - Le nombre quantique orbital total L est défini par:
 - $\sum L_i$ (somme des moments orbitaux de chaque électrons)
 - L ne peut prendre que des valeurs positives entières non nulles.
 - Pour les couches complètes (s^2, p^6, d^{10}) $L=0$;
 - Il suffit donc de ne **considérer que les électrons des couches incomplètes**.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Par analogie avec la notation relative aux orbitales hydrogénoïdes, les états sont désignés comme suit :

- Pour $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5$
- On a des états S, P, D, F, G, H respectivement.
- Le nombre quantique total de spin S est trouvé à l'aide de règles similaires aux précédentes.
- S étant nul pour les couches complètes, le spin total n'est défini que par les électrons des couches incomplètes.
- Le nombre quantique total de spin S peut prendre les valeurs : $S = N/2, N/2 - 1, N/2 - 2, \dots, 1/2$ ou 0
- N étant le nombre d'e- de la couche incomplète.
- Suivant que N est pair ou impair, S est entier ou demi entier.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Les nombres quantiques M_L et M_S peuvent prendre les valeurs :

- $-L \leq M_L \leq +L$ soient $(2L+1)$ valeurs
- $M_L = L, L-1, \dots, -L+1, -L$
- De même $-S \leq M_S \leq +S$
- $M_S = S, S-1, \dots, -S+1, -S$ soient $(2S+1)$ valeurs

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Couplage spin-orbite :

- Les 2 moments cinétiques totaux de l'atome , moment orbital et de spin , ne sont pas indépendants l'un de l'autre .
- L'interaction des champs magnétiques engendrés par ces moments est dite interaction ou couplage spin-orbite.
- Elle à l'origine de ce que l'on appelle : la structure fine des spectres atomiques .
- Pour un atome hydrogénoïde , en raison de la relativité du mouvement, au lieu de considérer que c'est l'électron qui se meut autour du noyau , on suppose que c'est le noyau qui est en mouvement autour de l'e- avec la même valeur de la vitesse.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Le mouvement du noyau chargé positivement crée à la position de l'e- un champ magnétique B de la forme :

$$\vec{B} = \vec{E} \wedge \vec{v}$$

- Où E est le champ électrique à la position de l'électron ,donné par la formule:

$$\vec{E} = \frac{Ze\vec{r}}{r^3}$$

- L'énergie de couplage spin-orbite est donnée par l'interaction du champ magnétique B avec le moment magnétique de spin μ_S de l'électron :

$$E_{so} = -\vec{B} \cdot \vec{\mu}_S = -\frac{Ze(\vec{r} \wedge \vec{v})}{r^3} \cdot \vec{\mu}_S$$

En tenant compte du fait que :

- $\vec{\mu}_S = -\frac{e}{m} \vec{S}$ et $\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m}$
- On obtient ;
$$E_{so} = \frac{Ze^2(\vec{r} \wedge \vec{p}) \cdot \vec{S}}{2m^2 r^3} = \frac{Ze^2}{2m^2 r^3} (\vec{L} \cdot \vec{S}) = A(\vec{L} \cdot \vec{S})$$
- Étant donné que $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$
- Le facteur $\frac{1}{2}$ est introduit dans l'expression de E_{so} pour tenir compte des effets relativistes.
- A est appelée constante de couplage spin-orbite.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

L'hamiltonien total de l'atome s'écrit alors :

$$H_{\text{tot}} = H + H_{\text{SO}}$$

- Un calcul rigoureux de l'énergie de couplage spin-orbite nécessiterait le calcul des fonctions et valeurs propres de H_{tot} .
- Or l'énergie de couplage spin-orbite est petite par rapport à la différence d'énergie entre 2 niveaux, la théorie des perturbations peut donc être utilisée.
- Ainsi pour les atomes de 2ème période, cette énergie est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} eV alors que les écarts d'énergie entre les niveaux est de 2 à 10 eV.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Au premier ordre de perturbation, l'énergie de couplage SO est donnée par :

$$E_{\text{so}} = \int \Psi^* H_{\text{so}} \Psi d\tau = \int \Psi^* \left[\sum_i A_i(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \right] \Psi d\tau$$

- Ψ étant fonction propre de l'hamiltonien H .
- En utilisant la relation :

$$(\vec{L} + \vec{S})^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}$$

- On a :

$$E_{\text{so}} = \frac{1}{2} \int \Psi^* \left[\sum_i A_i(r_i) [(\vec{L}_i + \vec{S}_i)^2 - L_i^2 - S_i^2] \right] \Psi d\tau$$

- On voit donc que l'énergie SO ne dépend pas seulement des moments orbitaux et spin mais aussi de leur somme.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Introduisons le moment cinétique total

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

- L'opérateur H_{tot} commute avec J^2 et J_z ; les fonctions propres de H_{tot} doivent donc aussi fonctions de J^2 et J_z .
- Les valeurs propres correspondantes étant $J(J+1)$ et M_J ;
- Le nombre quantique J prend les valeurs entières ou demi entières :
- $|L-S| \leq J \leq L+S$
- $J=L+S, L+S-1, \dots, L-S+1, |L-S|$
- Lorsque $L>S$, on a $(2S+1)$ valeurs de J
- Et lorsque $L<S$, on a $(2L+1)$ valeurs de J .
- Le nombre quantique M_J prend les valeurs :
- $-J \leq M_J \leq +J$ $M_J = J, J-1, J-2, \dots, -J+1, -J$
- Soit $(2J+1)$ valeurs .

cours de chimie théorique.
N.Komiha

On peut donc écrire que :

- $[(L+S)^2 - L^2 - S^2] \Psi = [J^2 - L^2 - S^2] \Psi$
- $= [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \Psi$
- L'expression de l'énergie de couplage spin-orbite est donc :
- $E_{\text{SO}} = \frac{1}{2} A [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$
- A étant une constante caractéristique de l'état électronique considéré, elle est fonction de L et S mais pas de J .
- L'approche utilisée ici n'est justifiée que si l'interaction SO est faible.
- Ce couplage est appelé couplage Russel-Saunders ou couplage LS

cours de chimie théorique.
N.Komiha

7-Terms spectraux des atomes polyélectroniques

- Les données expérimentales obtenues par spectroscopie et le résultats de calculs théoriques ont permis d'établir des règles générales de classification des états atomiques.
- On appelle terme spectral un état énergétique déterminé de l'atome .
- Les termes sont classés dans l'approximation LS suivant les valeurs des moments orbitaux ,de spin et total .

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Un terme est désigné de la manière suivante:

- En haut à gauche est indiquée la multiplicité de spin de l'état. Les différents états sont appelés :
- Singulet si $S=0$ et $2S+1=1$,
- Doublet si $S=1/2$ et $2S+1=2$
- Triplet $S=1$ et $2S+1=3$
- Quadruplet si $S=3/2$ et $2S+1=4$
- $X=S,P,D,F,G..$ Si $L=0,1,2,3,4$ respectivement.
- En bas à droite est indiqué la valeur de J.

$$^{2S+1}X_J$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Pour une configuration électronique donnée, il peut exister plusieurs termes.

- Le classement des termes suivant leur énergie est donné par les règles de HUND:
- 1°) le terme de l'état fondamental (plus basse énergie) est toujours celui de plus grande multiplicité.
- 2°) pour des termes de même multiplicité, le plus stable est celui dont la valeur de L est maximum.
- 3°) pour la même valeur de S et L, le terme le plus stable est celui de J minimum si les couches de la configuration électronique sont moins qu'à demi remplies et J maximum dans le cas contraire .

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Pour déterminer le terme de l'état fondamental d'un atome, on peut procéder de la façon suivante :

- Ecrire la configuration électronique des couches incomplètes de l'atome ,
- Les électrons sont rangés dans les cases quantiques de manière à obtenir les valeurs maximales de S et L : le nombre de spin non appariés doit être maximum , les cases de m de plus grandes valeurs doivent être occupées.
- M_L est la somme des nombres quantique m pour chaque e^- . La valeur de M_L détermine L.
- La multiplicité du terme est déterminé par du nombre d'électrons non appariés.
- Le nombre quantique J est obtenu à partir de la 3° règle de HUND.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Exemples : l'atome d'**oxygène** : $1s^2 2s^2 2p^4$

- La couche incomplète est $2p^4$:



- $+1 \quad 0 \quad -1$
 $M_L=1$ et donc $L=1$ état P
 $M_S=1$ donc $S=1$ état triplet 3P
 $J=0,1,2$ donc l'état fondamental est 3P_2
- atome de **chrome** : (cœur) $3d^5 4s^1$:



- $M_L=0$, $L=0$ et $S=3$ $2S+1=7$ et $J=0$ l'état est 7S_3 .

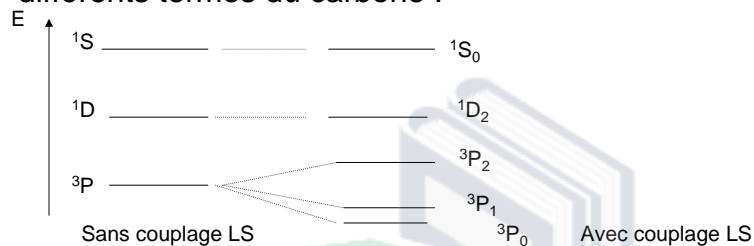
Il est possible de déterminer tous les termes correspondant à une configuration.

- Exemple le carbone : $1s^2 2s^2 2p^2$
- Il existe 15 configurations possibles ayant chacune une valeur de M_L et M_S .
- On n'écrit que les états conformes au principe de PAULI.
- On détermine le M_L maximum $=2, L=2$ qui apparaît avec un M_S max=0, $S=0$
- Nous avons un état 1D de dégénérescence $=(2S+1)(2L+1)=5$,
- Parmi les configurations qui restent:
- M_L max=1 , $L=1$
- M_S max=1 , $S=1$, nous avons donc un 3P , dont la dégénérescence=9.
- Il reste une configurations correspondant à un 1S .

-1	0	1	M_L	M_S	
↑↓			-2	0	1D
	↑↓		0	0	1D
		↑↓	2	0	1D
↑	↑		-1	1	3P
↑	↓		-1	0	1D
↓	↑		-1	0	3P
↓	↓		-1	-1	3P
↑		↑	0	1	3P
↑		↓	0	0	1S
↓		↑	0	0	3P
↓		↓	0	-1	3P
	↑	↑	1	1	3P
	↑	↓	1	0	1D
	↓	↑	1	0	3P
	↓	↓	1	-1	3P

Les règles de HUND permettent de déterminer la stabilité des termes obtenus:

- 3P plus stable que 1D lui-même plus stable que 1S .
- Les valeurs de J pour le terme 3P sont 2,1 et 0 .
- L'ordre des termes est donc :
- $^3P_0 < ^3P_1 < ^3P_2$.
- Pour les termes 1D et 1S J=2 et J=0 respectivement :
- La figure suivante donne le classement relatif des différents termes du carbone :



8-Moment magnétique d'un atome polyélectronique Action d'un champ magnétique .

- Comme pour l'atome d'hydrogène , on introduit les notions de moment magnétique orbital et de spin:

$$\vec{\mu}_L = -\gamma \vec{L} \qquad \vec{\mu}_S = -2\gamma \vec{S}$$

- Le moment magnétique total est la somme des moments magnétiques de spin et orbital:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$$

- Ce moment peut être écrit sous la forme :

$$\vec{\mu} = -\gamma g \vec{J}$$

- g est appelé facteur de Landé:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Démonstration:

$$\vec{\mu}_l = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s \quad :$$

- Or

$$\vec{\mu}_l = -\gamma \vec{L} - 2\gamma \vec{S} = -\gamma(\vec{L} + 2\vec{S})$$

- Multiplions et divisons le second terme de cette équation par : $J^2 = \vec{J} \cdot \vec{J}$

$$\vec{\mu}_l = \frac{-\gamma \vec{J}}{J^2} (\vec{L} \cdot \vec{J} + 2\vec{S} \cdot \vec{J})$$

- Puisque : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

$$2\vec{L} \cdot \vec{J} = J^2 + L^2 - (J - L)^2 = J^2 - L^2 - S^2$$

$$2\vec{S} \cdot \vec{J} = J^2 + S^2 - (J - S)^2 = J^2 + S^2 - L^2$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

D'où :

$$\vec{\mu}_l = \frac{-\gamma \vec{J}}{J^2} [(1/2)(J^2 + L^2 - S^2) + (J^2 + S^2 - L^2)] :$$

$$\vec{\mu}_l = \frac{-\gamma \vec{J}}{2J^2} [3J^2 + S^2 - L^2]$$

$$\vec{\mu}_l = \frac{-\gamma \vec{J}}{2J^2} [2J^2 + (J^2 + S^2 - L^2)]$$

$$\vec{\mu}_l = -\gamma \vec{J} \left[1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right]$$

$$\vec{\mu}_l = -\gamma g \vec{J} \quad CQFD$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Action du champ magnétique :

- Les termes atomiques dépendent des nombres quantiques L, S et J mais pas de M_J , autrement dit chaque terme est $(2J+1)$ fois dégénéré selon J.
- L'action d'un champ magnétique entraîne une levée de dégénérescence et l'énergie du terme dépendra du nombre M_J .
- L'interaction du moment magnétique avec le champ B est donné par:

$$E_i = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = +\gamma \vec{J} \cdot \vec{B}$$

- Si le vecteur B est dirigé suivant Oz, l'hamiltonien correspondant s'écrit :

$$H_i = +\gamma \vec{J} \cdot \vec{B} = \gamma g J_z B$$

- En tenant compte de l'interaction spin-orbite et de l'interaction avec le champ: $H_{\text{tot}} = H + H_{\text{SO}} + H_i$

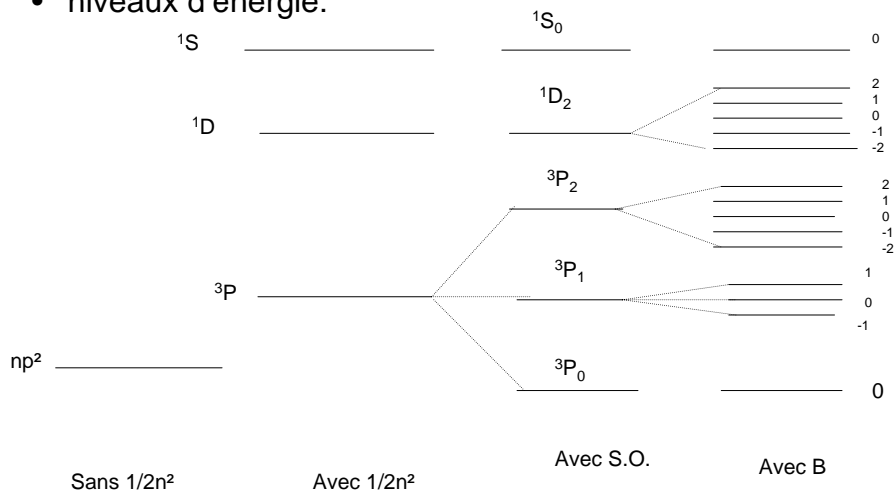
Si le champ magnétique est faible, l'énergie d'interaction des moments magnétiques orbital et de spin est inférieure à leur interaction mutuelle.

- La théorie des perturbations peut être utilisée.
- Au premier ordre, l'énergie d'interaction E_i s'écrit :
- $E_i = \gamma g \langle \Psi | J_z | \Psi \rangle B$
- $E_i = \gamma g M_J \hbar B = g M_J B \mu_B$
- Avec $-J \leq M_J \leq +J$
- L'énergie totale d'un état électronique est:
- $E_{\text{tot}} = E + E_{\text{SO}} + g M_J B \mu_B$
- Le champ magnétique lève donc la dégénérescence selon M_J .
- La séparation des niveaux est proportionnel au champ.
- Chaque niveau est décomposé en $(2J+1)$ niveaux.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

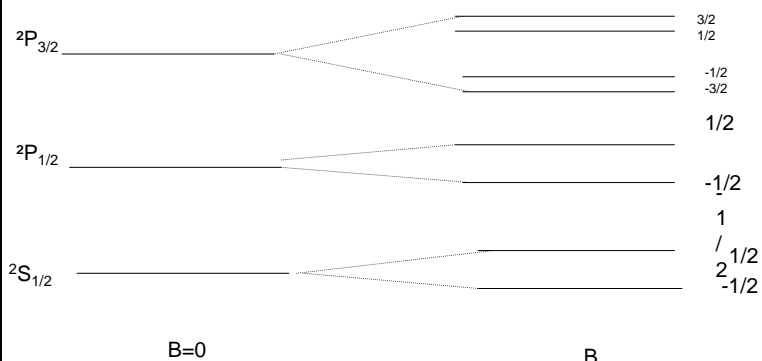
Exemple : (np^2)

- niveaux d'énergie:



L'éclatement des niveaux d'énergie dans un champ magnétique est dit effet Zeeman.

- Exemple : atome de Na ($Z=11$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- Structure en doublet du spectre de l'atome de Sodium:



cours de chimie théorique.
N.Komiha

Dans un champ magnétique intense

- l'énergie d'interaction du champ avec les moments magnétique orbital et de spin est supérieure à l'énergie d'interaction mutuelle des moments.
- Le couplage LS est alors rompu , l'énergie d'interaction avec le champ magnétique est alors :
- $E_i = (M_L + 2M_S) B \mu_B$
- L'effet de décomposition des raies spectrales dans le champ magnétique est dit effet PASCHEN-BACK.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

CONCLUSION

cours de chimie théorique.
N.Komiha

- Avec les méthodes quantiques, on a accès à un ensemble de grandeurs qui aide à élucider la structure électronique de systèmes chimiques .
- Les concepts de : l'énergie orbitale , de recouvrement, de charges atomiques ,d'ordre de liaison et de valence permettent d'interpréter et de comparer la solution SCF en termes d'idées bien connues de tous les chimistes .
- Il ne faut ,cependant,pas oublier qu'en chimie quantique, certains de ces concepts sont définis à l'aide de formules arbitraires non vérifiables expérimentalement.
- Ils peuvent être utilisés pour étudier l'évolution d'une propriété dans une série de composés mais leur valeurs absolues doivent être interprétées avec circonspection.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

exosup.com

Bibliographie

- A.Szabo,NS Ostlund, Modern Quantum Chemistry (1989)
- JA Polple ,DL Bevrige,Approximate Molecular Orbital theory (1970)
- PW Atkins, Molecular Quantum Mechanics,Oxford University Press.
- WJ Hehre,L Radom,P Schleyer ,JA Pople,Ab initio Molecular Orbital theory, Wiley(1986)
- JL Rivail ,Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Editions CNRS(1989)
- JB Foresman,A. Frisch, Exploring chemistry with Electronic Structure Methods,Gaussian Inc.,Pittsburgh(1993)
- P.Hohenberg,W.Kohn,Phys.Rev.B.,136,864,(1964)
- W.Kohn,LJ Sham,Phys.Rev.A,140,1133 (1965)
- SH Vosko,L.Wilk,M.Nusair,Can.J.Phys.58,1200,(1980)
- C.Lee,W.Yang,RG.Parr,Phys.Rev.B,37,785,(1988)

cours de chimie théorique.
N.Komiha